

BREVET D'INVENTION

P.V. n° 136.715

N° 1.562.940

Classification internationale :

A 01 n



Nouvelles associations anticryptogamiques.

Société à responsabilité limitée dite : APPLICATIONS MÉNAGÈRES ET AGRICOLES DE CHIMIE INDUSTRIELLE résidant en France (Paris).

Demandé le 19 janvier 1968, à 15^h 42^m, à Paris.

Délivré par arrêté du 3 mars 1969.

(Bulletin officiel de la Propriété industrielle, n° 15 du 11 avril 1969.)

(Brevet d'invention dont la délivrance a été ajournée en exécution de l'article 11, § 7, de la loi du 5 juillet 1844 modifiée par la loi du 7 avril 1902.)

On sait que les compositions anticryptogamiques comportant des sels de cuivre et des éthylène-bis-dithiocarbamates divers ont été préconisées depuis déjà assez longtemps.

Parmi celles-ci on peut citer tout particulièrement les compositions comportant du sulfate cupricalcique en association avec de l'éthylène bis dithiocarbamate de manganèse (dénomination commune « manèbe »), de zinc (dénomination commune « zinèbe »), ou de zinc et de manganèse (dénomination commune « mancozèbe »).

Or, on a constaté que l'addition à ces compositions de stabilisants tels que le ferrocyanure ferrique, les acides organiques hydroxylés, les aminoacides, ne présentent pas toujours un effet suffisamment persistant.

Il a maintenant été trouvé, et c'est ce qui fait l'objet de l'invention à la réalisation de laquelle ont collaboré MM. P. Cèbe et A. Margossian, de nouvelles compositions anticryptogamiques comportant en combinaison :

De 5 à 40 % de cuivre sous forme de sel basique de cuivre;

De 40 à 5 % d'un dithiocarbamate comportant du manganèse;

De 1,4 à 1,8 % de ferrocyanure ferrique;

De 0,2 à 0,8 % d'une phthalocyanine cuprique

De 0,5 à 1 % d'un agent de stabilisation;

De 2 à 10 % d'un agent dispersant.

Les parties s'entendent en poids.

Comme sel basique de cuivre on peut employer un des sels connus comme fongicides classiques en particulier les oxychlorures, carbonates, sulfates basiques et tout particulièrement les produits de réaction de la chaux et du sulfate de cuivre habituellement désignés comme hydroxysulfates cupricalciques, ou des mélanges de ces produits.

Parmi ces derniers le produit répondant à la

formule brute $\text{Cu}_2(\text{SO}_4)_4, \text{Ca}_2(\text{OH})_6, 3 \text{H}_2\text{O}$ est préféré, et tout spécialement celui décrit dans la demande de brevet français de la demanderesse déposée le 18 mai 1967 sous le numéro provisoire 106.793, intitulée « Compositions fongicides à usage agricole ».

Comme dithiocarbamates contenant du manganèse on utilise les produits désignés sous les noms de « manèbe » et « mancozèbe », ou des mélanges de ces produits.

Comme ferrocyanure ferrique on emploie de préférence un produit en poudre dont les particules sont de l'ordre de quelques microns.

Comme phthalocyanines cupriques on emploie les phthalocyanines insolubles et de préférence les Bleus « Chromophthal » (fabriqués par la société CIBA).

Comme agent stabilisant on emploie un sel de cuivre soluble dérivé d'un acide minéral fort, un hydroxyacide organique et particulièrement les acides citrique ou tartrique, un aminoacide tel que : acide aspartique, méthionine, l'acide amidosulfonique, communément appelé acide sulfamique ou des mélanges de ces produits.

Comme agent dispersant on peut employer les agents dispersants anioniques du commerce, de préférence les lignosulfonates alcalins ou alcalino-terreux, le lignosulfonate de magnésium étant spécialement préféré.

Pour la préparation de la composition selon l'invention on utilise les constituants sous forme de poudre fine que l'on mélange à sec selon les procédés habituels. Ces poudres peuvent être conditionnées et stockées en sacs ou en emballages étanches et sont de bonne conservation dans les conditions normales de stockage.

Les compositions selon l'invention sont employées après dispersion dans l'eau, par pulvérisation sur les végétaux selon les techniques habituelles pour les

produits fongicides classiques. Les concentrations de produits dans la dispersion aqueuse sont du même ordre que pour des produits de même type. Par exemple pour le traitement de la vigne, on emploie une dispersion aqueuse de 0,5 à 1 kg de la composition pulvérulente par hectolitre d'eau, lorsque la préparation est appliquée à l'aide de pulvérisateurs classiques.

Les compositions selon l'invention présentent l'avantage de donner des applications plus résistantes aux intempéries que celles antérieurement connues. Cette persistance de l'action se constate par une persistance plus grande de la coloration des végétaux traités.

L'exemple suivant donne à titre non limitatif une composition selon l'invention :

20 % de cuivre de l'hydroxysulfate cupricalcique;

8 % d'éthylène bis dithiocarbamate manganéux;

0,5 % d'acide sulfamique;

1,8 % de ferrocyanure ferrique;

0,4 % de Bleu chromophthal 4 G;

8 % de lignosulfonate;

Q.S. charge inerte.

Les produits sont mélangés de façon à obtenir une poudre fine.

Les essais suivants montrent la persistance des compositions réalisées selon l'invention. Les essais ont été réalisés au laboratoire comme suit :

1° Essai de persistance de la couleur.

On prépare une dispersion aqueuse des compositions à essayer à raison de 6 g de composition par litre d'eau.

Des feuilles de vigne de la variété CABERNET, approximativement de même maturité, sont placées la face inférieure sur le fond de boîtes de Pétri de 10 cm de diamètre garnies d'un papier filtre neutre et humidifié. Chacune des dispersions à essayer est pulvérisée sur un nombre de feuilles de vigne déterminé (au minimum 10 feuilles) au moyen d'un petit appareil, à raison de 0,5 ml de dispersion aqueuse par boîte de Pétri correspondant chacune à une surface totale de 78,5 cm².

Les feuilles traitées sont séchées à l'air ambiant, exposées au soleil puis placées pointe en bas, avec leur support sur un tambour. Elles sont soumises ensuite à une pluie artificielle de 30 mm. Lorsque les feuilles lessivées sont sèches, on procède à l'examen visuel du dépôt. On estime l'intensité de la coloration par le produit sur les feuilles lessivées par la pluie et sur les feuilles non lessivées, à l'aide d'une échelle arbitraire; la note 0 est attribuée à un dépôt ne laissant pratiquement pas de trace visible sur la feuille, la note 10 étant donnée au dépôt le plus visible avant pluie;

Les produits expérimentés correspondent à la formule donnée à titre d'exemple à la seule exception

que l'on fait varier les quantités de ferrocyanure ferrique et de Bleu Chromophthal 4 G.

Composition	Ferrocyanure	Bleu Chromophthal 4 G
	%	%
1.....	5	0
2.....	1,8	0
3.....	0	2
4.....	0	1
5.....	1,8	0,4
6.....	1,5	0,8

A titre de comparaison on emploie deux organocupriques, l'un répondant à la description du brevet français n° 1.426.874 (organo-cuprique I) et comportant 37,5 % de cuivre de l'oxychlorure tétra-cuivrique, 15 % de zénobe et 6 % de ferrocyanure ferrique, à la dose d'emploi de 0,5 % et l'autre décrite dans le brevet français n° 1.329.079 (organo-cuprique II) et comportant 17 % de cuivre de la bouillie bordelaise industrielle et 10 % de manèbe, à la dose d'emploi de 0,75 %.

Toutes les autres formules ont été employées à 0,6 %.

Les résultats sont les suivants :

Composition	Avant pluie	Après une pluie de 30mm
5.....	10	8
1.....	9,5	7,5
6.....	9	7,5
3.....	9,5	7
Organo cuprique II.....	8,5	7
4.....	8,5	6,5
Organo cuprique I.....	8	6,5
2.....	8	4

Des essais de persistance de la couleur réalisés en plein champ sur vigne en place ont permis de retrouver le classement obtenu dans les essais de laboratoire.

Les compositions selon l'invention sont donc spécialement intéressantes, car les viticulteurs attachent une grande importance au « marquage » d'un produit fongicide qui est le témoin de la bonne exécution du traitement et souhaitent que ce « marquage » s'accompagne d'une coloration en bleu qui leur rappelle la couleur de la bouillie bordelaise utilisée antérieurement.

2° Essai de persistance de l'activité contre le mildiou.

On opère sur des boutures de vigne de l'espèce CABERNET à raison de trois boutures par composition à essayer. Les compositions sont utilisées sous forme de suspension aqueuse aux concentrations mentionnées dans le tableau, ce qui correspond au tiers de la concentration usuelle d'emploi, sauf pour l'organo-cuprique II pour lequel la concentration utilisée est de la moitié de la dose normale d'emploi.

Les boutures une fois séchées sont soumises à une pluie artificielle de 30 mm chaque jour pendant deux jours, puis à une contamination le troisième jour par pulvérisation d'une suspension dans l'eau bidistillée de 50 000 spores par centimètre cube de *Plasmopara viticola*. L'opération est répétée quatre fois de suite, l'observation des touffes de mildiou étant faite avant chaque nouvelle contamination et pour la quatrième contamination sept jours après celle-ci.

Résultats d'essais

Composition	Organo cuprique I	Organo cuprique II	5	7	1	2
	%	%	%	%	%	%
Concentration de la suspension.....	0,166	0,40	0,2	0,2	0,2	0,2
1 ^{er} examen	6	0	0	0	0	3
2 ^{me} examen	31	0	0	38	9	51
3 ^{me} examen	104	49	6	280	70	102
4 ^{me} examen	140	101	15	490	150	162
Nombre de feuilles.....	33/38	34/37	31/37	33/36	34/40	32/38

La composition n° 7 contient 0,40 % de Bleu chromophtal 4G et 1,75 % de ferrocyanure ferrique; elle ne contient pas d'agent de stabilisation.

Témoin non traité 1 000 touffes pour 30 feuilles en moyenne.

Ce tableau permet les constatations suivantes :

La composition n° 5 se révèle la plus efficace. Elle est en particulier supérieure aux organo-cupriques I et II. Elle est supérieure à la formule n° 7 qui utilise la combinaison des deux colorants mais ne contient pas de réactif de stabilisation. Enfin elle est sensiblement supérieure à des formules utilisant le réactif de stabilisation et le ferrocyanure ferrique mais ne contenant pas de phthalocyanine cuprique.

RÉSUMÉ

Association anticryptogamique contenant en poids :

De 5 à 40 % de cuivre sous forme de sel basique de cuivre;

De 40 à 5 % d'un dithiocarbamate comportant du manganèse;

De 1,4 à 1,8 % de ferrocyanure ferrique;

De 0,2 à 0,8 % d'une phthalocyanine cuprique;

De 0,5 à 1 % d'un agent de stabilisation;

De 2 à 10 % d'un agent dispersant.

Société à responsabilité limitée dite :

APPLICATIONS MÉNAGÈRES ET AGRICOLES
DE CHIMIE INDUSTRIELLE